

DOI: 10.11931/guihaia.gxzw201901014

## 利用苔藓植物监测分析贵州草海的重金属大气沉降特征

张转玲<sup>1,3</sup>, 林绍霞<sup>3\*</sup>, 谢双<sup>2</sup>, 李林<sup>1</sup>, 陈亮<sup>1</sup>, 何锦林<sup>3</sup>, 黄合田<sup>2</sup>

(1. 贵州大学化学与化工学院, 贵阳 550025; 2. 贵州医科大学公共卫生学院, 贵阳 550025;

3. 贵州省分析测试研究院, 贵阳 550001)

**摘要:** 贵州草海是典型的高原湿地生态系统, 对调节区域气候, 维持生态平衡起着重要的作用, 研究大气沉降重金属通量及污染特征, 对于草海湿地的稳定性与可持续发展具有深远意义。笔者利用苔藓植物对重金属的敏感性与耐受性, 让其作为生物监测指示植物, 运用苔袋法 (MossBag) 监测贵州草海高原湿地系统湖泊大气沉降重金属污染状况, 测定其中 Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、As、Hg 7 中重金属, 为草海生态环境保护提供一个基础数据。用 ICP-MS 以及原子荧光检测了 Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、As、Hg 7 种元素含量, 计算沉降通量, 利用主成分分析及相关性分析解析污染特征与来源, 用地累积污染指数法对其数据进行评价分析。结果表明: 草海各元素大气沉降沉降通量存在着明显的差异, Cu 和 Zn 元素沉降通量远高于其他元素, 达到  $21.43 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  和  $102.82 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ , 占总沉降比重大。利用相关系分析表明, Cu 与 Zn, As 与 Cr, Cd 与 Pb 表现出正相关关系, 表明他们有相同来源, 其他元素之间的相关性表现不显著。运用地累积指数法判断, 7 种重金属均属于严重污染, 其中 Cd 尤为严重。根据重金属污染特征及来源分析, 草海大气沉降重金属污染主要受多种因素共同作用, 产业结构和生产生活方式, 甚至是已经关闭的土法炼锌遗留影响。

**关键词:** 草海, 湿地, 重金属, 沉降通量, 污染特征, 苔袋

中图分类号: X51 文献标志码: A

## Monitoring and analysis of heavy metal atmospheric deposition of Caohai Lake in Guizhou by bryophytes

ZHANG Zhuanling<sup>1,3</sup>, LIN Shaoxia<sup>3\*</sup>, XIE Shuang<sup>2</sup>, LI Lin<sup>1</sup>, CHEN Liang<sup>1</sup>, HE Jinlin<sup>3</sup>, HUANG Hetian<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. Guizhou Medical University,

Guiyang 550025, China; 3. Guizhou Academy of Testing and Analysis, Guiyang 550025, China)

**Abstract:** As a critical part of wetland system in Guizhou plateau, lake Caohai plays important roles in the maintains of ecological balance, healthy and harmonious species diversity and the regional climate regulation. In order to stabilize the wetland and sustainable development resource, it is critical important to study the characteristics of heavy metals pollution in atmospheric deposition flux and pollution characteristics. By the susceptibility and tolerance of bryophytes to heavy metals, MossBag method was used to monitor the heavy metal pollution around the lake for seven heavy metals (Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, As and Hg) analyses, and to provide a basic data for the ecological environment protection of Caohai. The contents of seven elements such as Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, As and Hg were detected by ICP-MS and atomic fluorescence. The sediment flux was calculated. The principal component analysis and correlation analysis are applied to study their characteristics and origin of such pollutants, while the ecological risks of these 7 heavy metals were evaluated using geoaccumulation index method. The study results showed that the heavy metals in atmospheric deposition fluxes of Caohai Lake was a significant difference. Among which Cu and Zn deposition fluxes are far higher Pb, Cd, Cr, As and Hg, reaching  $21.43 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  and  $102.82 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  with accounting for a large total deposition fluxes radio. The correlation analysis shows that there is a positive correlation between As and Cr, Zn and Cu, indicating they are from similar or same

**基金项目:** 国家自然科学基金 (No.21767006; 2166070108); 贵州省科技厅科技支撑计划项目 (黔科合平台人才

[2017]5719-02) [Supported by Key Special Fund for National Science and Natural fund (21767006; 2166070108); Science and Technology Support Program Project of Guizhou Science and Technology Department, China (No. Guizhou Science and Technology Support [2017]5719-02)]。

**作者简介:** 张转玲 (1994-), 女, 研究生, 研究方向为重金属对环境污染的影响及治理, (E-mail) zhuanlingz@foxmail.com。

**通讯作者:** 林绍霞 (1983-), 女, 副研究员, 研究生, 研究方向为环境污染化学及环境分析化学, (E-mail) 442377310@qq.com。

sources, with the same chemical and environmental behaviors. However, there is no significant correlation between other metals. Applying the geoaccumulation Index method, the following conclusions are reached: all seven heavy metals were seriously polluted, of which Cd was in the extremely high pollution level. Combining the study results with the characteristics and sources of heavy metal pollution around Caohai wetland, heavy metal pollutions were considered mainly caused by many factors, including industrial structure and production and life style, and even the leftover of primitive zinc smelting industry in the vicinity.

**Key words:** Caohai, wetland, heavy metals, deposition flux, pollution characteristics, MossBag

## 0 引言

大气重金属污染成为威胁人类健康的重要环境问题之一。重金属是大气中典型的污染物, 大气污染是全球备受关注的环境问题, 重金属是大气中典型的污染物, 人为活动释放到大气中的重金属不仅对污染源区的生态环境与人类健康造成了极大的影响, 通过大气输移与持续沉降, 对偏远地区土壤与水体等环境也带了一定的负面影响 (Dietz et al., 2009; Lee et al., 2005), 进入环境后, 不容易降解, 长期停留在环境中, 人体通过颗粒物的形式将重金属吸入体内, 同样也不会发生降解, 一旦蓄积的量达到某值, 就会有毒害 (汤洁等, 2012a)。而目前大气重金属沉降研究区域目前主要集中在河流、海洋及城市, Pekey 等 (Pekey et al., 1995) 对 Black Sea 大气沉降的研究, 以及战雯静等 (战雯静等, 2012a) 对长江口大气干沉降研究表明, 大气沉降对重金属向水体的运输有着极其显著的作用, 因此大气沉降也是环境中重金属源头之一, 故对于了解环境空气中重金属的浓度和特征分布具有重大的意义。苔藓植物由于其独特的形态结构和生理特征, 长期以来被广泛用于监测重金属污染 (Mendil et al, 2009; Rivera et al, 2011; Uyar et al, 2009), 尤其以苔藓为监测物来研究重金属大气干湿沉降、污染物来源、迁移及时空分布等, 广泛应用 (Cao et al., 2008; Barandovski et al., 2007; Dragović et al., 2008; Fernández et al., 2001; 葛彦双等, 2013; Norouzi S et al., 2016)。大气干沉降研究表明, 大气沉降对重金属元素向河流输送起着重要作用。苔藓植物具有很强的阳离子交换性, 能从周围环境中有效地吸收金属离子, 对重金属有很强的吸附与保留能力 (Büscher P et al., 1990), 同时又为多年生植物, 可以作为针对某一地区或某一污染源大气污染的长期生物监测累积物质, 增加了监测结果的稳定性和可靠性 (Carballeira et al., 2006)。有研究表明苔藓植物体内的重金属主要来源于大气沉降, 包括降水以及空气中的尘埃物 (Rühling et al., 1969), 近年来的一些实验研究更证实了这一点 (Rühling, 2000; Stobart et al., 1985)。目前, 对贵州草海湿地的研究工作主要集中在浮游生物、底栖动物等生物多样性、有机质等营养元素, 还有部分对于表层沉积物重金属的研究, 且研究结果普遍认为是由人为活动以及矿产燃煤引起的 (张转玲等, 2018a), 更是忽略了大气沉降也可能成为重金属传输的通道。从区域性来讲, 贵州草海, 低纬度高海拔, 位于喀斯特盆地, 土壤污染容量小, 迁移灵活, 波及范围广, 治理困难, 危害性大, 致使它成为一个不可复制的天然研究基地; 又因为物种丰富, 在国内外生物多样性上也具有重要地位。从思路, 对草海湿地生态系统的大气沉降目前还没有研究, 因此笔者利用苔袋法 (MossBag) 这种被动的采样技术来研究草海湿地湖泊生态系统大气沉降重金属 (Cu、Zn、Pb、Cr、Cd、As、Hg), 一是由于苔袋法具有暴露时间容易控制; 二是可以反映出污染物沉积的相对速率, 污染程度; 三是背景浓度明确, 不受根吸收干扰; 四是简便经济, 测定选点灵活, 适用于全年监测等优点 (安丽等, 2006; Cesa et al., 2006)。由于缺少相对应的环境指标, 目前大气沉降重金属的污染评价主要是借鉴沉积物重金属污染评价方法 (胡恭任等, 2011a), 地累积指数法处理考虑到人为污染因素、环境地球化学背景值外, 还考虑到由于自然成岩作用可能引起背景值变动的因素, 弥补了其他评价方法的不足 (贾振邦等, 2000), 以期为草海湿地湖泊生态系统环境质量的评估、调控和环境管理提供基础参考依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概括

草海国家级自然保护区位于贵州省威宁县城西南侧, 是世界著名喀斯特地区最大的天然高原淡水湖泊, 其平均海拔约 2 171.7 m, 年均降雨量约 950.9 mm, 年均日照时数约 1 805.4 h, 年均气温约 10.5 °C,

水源补给主要来自大气降水，是一个完整的、典型的高原湿地生态系统，也是我国特有高原鹤类，“国家一级保护动物”——黑颈鹤及其他珍稀禽类的重要越冬栖息地，具有“高原明珠，鸟类王国”之称，是实施生物多样性保护行动计划的重要区域（张转玲等，2018b），在调节区域气候、维持区域生态系统平衡以及科学研究方面具有重要的意义，引起了研究者的广泛关注，故成为我国亚热带地区湿地生态系统的研究基地（李宁云等，2007；张永泽等，2001）。草海位于喀斯特地貌强烈发育的山区，历史上经多次变迁，受人为因素影响较为严重，生态环境极为脆弱。然而近几年，草海湖泊沉积物、周围土壤及水体都有不同程度的重金属污染风险，威胁着草海湿地生态系统的自然性和稳定性，以至于草海周边的环境状况一直受到广泛的关注。

## 1.2 实验材料

笔者用采自贵州省贵阳市乌当区盘龙山（106°51'40.063"E，26°45'17.520"N）的灰藓（*Hypnum plumaefoeme wills*）作为监测材料，远离城市和污染源，环境质量好。采集摘取大于 6 cm 以上的植株，除去杂物与死去的茎叶，用自来水清洗泥土与浮尘颗粒，用 1% 的稀硝酸浸泡 24 h，再用去离子水清洗三次，烘干。用尼龙袋（网眼 2.0×2.0 mm）做成规格为 15.5cm x 6.5 cm 的口袋。将（3.0±0.1）g 干苔藓装进袋内，顶端缝合即成苔袋，及可提供 100 cm<sup>2</sup> 的苔袋表面积。制作苔袋的每一阶段操作，应戴乳胶手套避免污染，装好的苔袋置于密封袋内备用。

## 1.3 样品采集

为了尽量准确地监测并收集大气沉降以估算分析其入湖情况，选取采样点时着重考虑如下原则：避开点线源的局部污染，如烟卤和交通要道等；置于村民屋顶，避免受地面扬尘污染以及一些不可控的人为污染；利用实发采集，避免反复扬起；采样点周围无遮挡。在草海生态站工作部门的指导下，苔藓监测点总共设置 8 个：S1 号-羊关山，S2 号-江家湾码头，S3 号-新城區，S4 号-老城区，S5 号-大马城村，S6 号-刘家巷，S7 号-东山，S8 号-浮叶林，S1 位于整个草海的出水口，S2 位于江家湾码头，靠近观景台，常年人流量大，且附近商户较多，S3 车流量大以及小企业的快速发展，S4 处于老城区，人口密集，S5 位于正东方向，S7 属于林区，S8 与 S6 均属于小户村民聚集地，这 8 个区域大致涵盖草海的各个方位。



图 1 草海采样点分布

Fig.1 Sampling sites in Caohai Lake

分别把苔袋悬挂至各个监测点。每个点悬挂 8 个苔袋，4 个苔袋用漏斗遮盖，接受干沉降的累积，4 个完全暴露于大气中，接受总沉降的累积，并保证距离地面有一定高度。监测时间为 201711-201811，期间气候正常，分析其重金属含量，收回苔袋损失的重量不超过 15%。

## 1.4 样品分析

将经过暴露的苔袋加以标签保存在干净密封的密封袋内直至分析时取出。分析样品时，称取 0.3 g，加入 HNO<sub>3</sub>: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体积比为 5:2，在聚四氟乙烯消解罐密封消解 3 h，温度 140 °C。在样品消解的过程中，加入参比样品及空白样(不加样品但加入相同剂量的 HNO<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，其他处理方法跟盛装样品的消解方法完全一致)，以避免在样品的前处理消解及分析过程引入 重金属。将完全消解的样品溶液定容至 25 ml 用于上机分析。其中 MossBag 中的背景值浓度是通过检测进行前处理而没有经过暴露的样品的平均值所得。样品中 Cu、Zn、Pb、Cr、Cd 的测量使用 ICP-MS (7800, 美国安捷伦公司, 日本) 检测，使用标准为多元素溶液标准，Hg、As 使用冷原子吸收分光光谱法 (AFS-230 E, 北京海光仪器有限公司, 北京)，平均分析误差 5%。所有样品分析均在贵州省分析测试研究院完成。

为了结果的准确性，分析过程所用试剂均为分析纯，所用水均为去离子水，样品均设置有平行样，试验分析结果均为平均值，提高精确度和减小随机误差，其中仪器自动扣除空白，确保试验精确度。

1.5 沉降通量的计算

大气沉降通量表示的是，单位面积单位时间沉降的重金属质量，其计算公式为：

$$F_d = M \times S^{-1} \times D^{-1}$$

式中：M—MossBags 富集重金属元素量 (μg)；

S 一元素沉降面积 (m<sup>2</sup>)；

$F_d$ —沉降通量 (μg•m<sup>-2</sup>•d<sup>-1</sup>)；

D 一采样天数 (d)。

1.6 重金属的评价指标

采用地积累指数 I<sub>geo</sub> 法来评价草海大气沉降 MossBag 中 7 种重金属的污染状况，以 1990 年贵州省土壤值为背景值 (表 1)，可较为真实的反映出相对污染程度，以判别由人为活动引起的金属污染。地积累指数 I<sub>geo</sub> 的计算公式为：

$$I_{geo} = \log_2 \left[ \frac{C_i}{k \times B_i} \right]$$

式中， $C_i$  表示 i 元素实测值， $B_i$  是 i 元素的土壤背景值， $k$  是考虑到造岩运动引起的

背景值波动而引入的参数， $k = 1.5$  (胡恭任等，2011b)。就目前的地质累积指数研究中，通常采用 Muller 的分级标准，具体分级方法见表 2。

表 1 重金属的背景参考值

Table 1 Background reference values for heavy metals

指标 Indices	Hg	Cd	As	Pb	Cu	Cr	Zn
B <sub>i</sub>	0.11	0.66	20.00	35.20	32.00	95.90	99.50

表 2 Muller 地积累指数分级

Table 2 Classification of Muller Geoaccumulation Index

地积累指数 (I <sub>geo</sub> ) 分级	污染程度	地积累指数 (I <sub>geo</sub> ) 分级	污染程度
Geoaccumulation index grade	Degree of pollution	Geoaccumulation index grade	Degree of pollution
I <sub>geo</sub> < 0	无实际污染 none	0 < I <sub>geo</sub> < 1	轻度污染 slight
1 < I <sub>geo</sub> < 2	偏中度污染 medium	2 < I <sub>geo</sub> < 3	中度污染 Very medium
3 < I <sub>geo</sub> < 4	偏重污染 strong	4 < I <sub>geo</sub> < 5	重污染 Very strong
5 < I <sub>geo</sub> < 10	严重污染 Most strong		



1.7 数据分析

本研究采用 Microsoft Office Excel 2007 和 SPSS 19.0 统计软件进行数据整理与分析,利用 Pearson 相关分析检验重金属元素之间的相关性和主成分分析探索重金属的来源,使用 origin 8.5 软件作图,并且使用地积累污染指数法对大气质量状况进行评价。

2. 结果分析与讨论

2.1 大气降尘中金属元素的沉降通量

通过计算,草海周边的大气沉降总量如表 3 所示。

表 3 草海重金属元素大气总沉降通量 ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ )

Table 3 Heavy metals concentrations of total atmosphere deposition from Caohai Lake

指标 Item	Cr	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Hg
最大值 max	38.12	191.18	274.39	35.45	14.90	40.04	0.29
最小值 min	0.15	0.01	5.98	0.09	0.19	1.35	0.02
平均值 mean	7.77	21.43	102.82	2.99	1.80	9.04	0.11

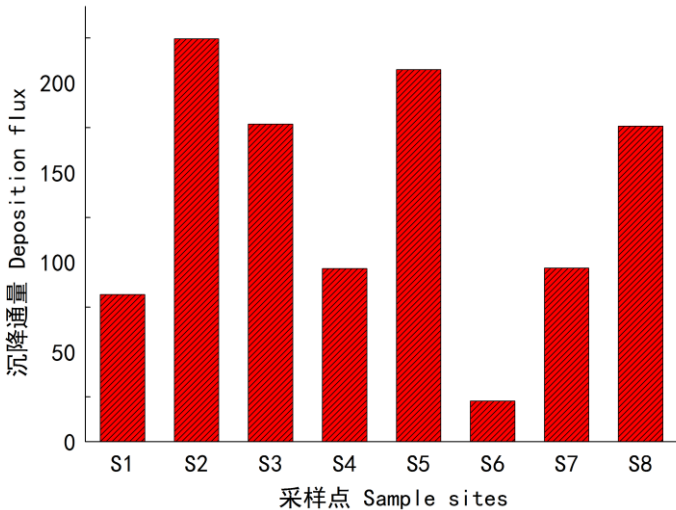


图 2 草海大气沉降各采样点的沉降通量

Fig.2 Deposition flux of heavy metals in atmosphere deposition from Caohai Lake

通过对样品分析,从表 3 可知,各元素沉降通量之间存在着明显的差异,Cu 和 Zn 元素沉降通量远高于其他元素,达到  $21.43 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  和  $102.82 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ,占被测重金属沉降通量的 14.68%-70.44%,其他元素的沉降通量较低。从图 2 可以看出,各个采样点的沉降通量存在一定的差异性,以江家湾码头(S2)表现最为突出,其次是大马城(S5),新城区(S3),浮叶林(S8),老城区(S4),东山(S7),羊关山(S1),刘家巷(S6)。经对比分析得出,在取暖期,在整个沉降过程中 Zn 元素占比最大,尤其是在干沉降中老城区(S4)与江家湾码头(S2)表现最为突出,这两个监测点人流量,车流量较大,因为产业结构,取暖期主要以燃煤为主,Zn 主要是来源于冶金矿产、燃煤,但威宁并没有相关产业,可能是由于赫章地区遗留土法炼锌、远距离的大气运输及燃煤综合作用所致;老城区(S4)还是 Pb 元素沉降量最大监测点,新城区(S3)与其相差无几,新城区(S3)正处于发展中,车流量,小企业不断增长使得 Pb 元素含量高于其他各点,其他元素各个监测点之间并无明显差异。在总沉降上,羊关山(S1),老城区(S4),东山(S7)3 个监测点沉降量相当,而刘家巷(S6)监测点相对其他是最小,这与它处于上风口有关,不易沉积存在一定关系。在非取暖期,以 Zn、Cu 元素沉降通量最大,新城区(S3)与江家湾码头(S2)表现突出。综合对比,在时间上基本上呈现冬春季高于夏秋季,取暖期对整个沉降过程影响较非取暖期大的

特点。但是，通过对于干湿沉降的对比发现，在整个沉降过程中是以湿沉降占主导因素，因草海特殊的地理位置，位于吹向青藏高原的东南季风途中，易成为重金属的汇聚池，西面是青藏高原，形成了特殊的地形学屏障，对夏季来自东南季风的热气团有冷凝作用，同时，冬季的西伯利亚风冷空气因西侧山脉的阻挡而不能引起降水，致使其干湿季分明，这对于低纬度高海拔的威宁草海在“高山冷凝”效应以及降雨的作用下对重金属的沉降有一定的影响。根据丛源等（2008）对北京平原区的大气沉降重金属 Cd、Cr、Cu、Hg、Pb、Zn、As 的大气年沉降量研究分别为：0.24、11.86、14.20、0.024、22.00、54.49、2.90 mg m<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>，汤洁等（2012b）对大庆市重金属元素 Cd、Cr、Cu、Hg、Pb、Zn 通量研究为：0.17、17.85、17.52、0.03、15.71、78.81 mg m<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>，与其对比，笔者研究 Cd、Hg 的沉降通量分别为 0.65、0.04 mg m<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>，这两种元素均比丛源与汤洁的研究高，但其他元素均低于他们的研究，从地质学以及地形学因素考虑，西南喀斯特地区是以贵州为中心的全球碳酸盐岩石裸露集中连片的最大区域，是长江和珠江流域的生态屏障区，又是我国的矿产资源大省，更是低温成矿的中心区，矿产资源丰富，直接表现为喀斯特地区 Cd、Hg、Pb 的高背景值，这也可能是引起 Cd、Hg 2 中元素高于其他研究的原因之一。臧飞等（2016）对兰州市的降尘中重金属污染研究表明，夏季沙尘暴对重金属污染的贡献是低于冬季采暖期与燃煤活动的，因此，非采暖期中重金属污染的贡献率是低于采暖期的。与于洪等（2015）对乌鲁木齐降尘重金属的污染物研究结果大同小异。而且不同监测点之间也存在着较大差异，受气候气流、污染排放源、长途运输等因素的影响。

2.2 大气沉降重金属的来源分析

利用 Pearson 相关性方法对草海周边干湿沉降样品中的 7 种重金属沉降通量进行相关性分析，其相关性用显著系数表示，越是接近 1，表明相关性显著或者极显著，说明重金属之间存在同源性或者复合型污染引起的（Bastami K D et al., 2014; Luo X S et al., 2011; 张转玲等, 2018c），分析结果见表 4。其中，Cu 与 Zn 之间表现出极显著的正相关关系，As 与 Cr 表现出显著的正相关关系，Cd 与 Pb 表现出正相关关系，表明这 3 组元素之间有相同来源。其他元素之间的相关性不显著，说明重金属来源复杂，一定程度受人为干扰严重。一般认为 Pb 来自燃煤飞灰、工业生产和汽车尾气，是汽车尾气排放的指标元素，是道路尘的特征性最强元素（Wong C S C et al., 2003; 于瑞莲等, 2009），随着无铅汽油的使用，汽车尾气对大气中 Pb 的影响有所减弱，然而经济的飞速发展，使得汽车保有量成逐年递增的趋势，以及之前排放含 Pb 的累积，环境中 Pb 的来源依然主要来自于交通污染（梅凡民等, 2011），而 As、Hg 是燃煤的指标元素（He B et al., 2002; Taylor D R et al., 1982），整个威宁县城没有集中供暖，因此煤烟多数是缺乏处理无组织排放，又因为特殊地理位置，致使大气扩散程度差，是导致 Cd 较高的原因。As 与 Cr 表现出显著的正相关关系，Cd 与 Pb 表现出正相关关系，表明大气沉降中的 As、Cr、Cd、Pb 与燃煤活动、道路交通有关。Cu 与 Zn 之间表现出极显著的正相关关系，Zn 为冶金尘土特征性较强元素（汤奇峰等, 2007），然而威宁县城并没有相关企业，可能是已经被关闭的土法炼锌遗留的问题，或者是大气远距离传输引起的，Cu 主要来自于汽车轮胎磨损及杀菌剂（Huang S S et al., 2009; Ötvös E et al., 2003），表明大气降尘中的 Cu、Zn 元素不仅与燃煤活动有关，还与工矿企业废气排放有关。除此之外，人口密集度、远源输送、垃圾焚烧和木材、秸秆燃烧等因素都对大气沉降重金属存在一定程度的影响（Deng C Z et al., 2012; 孙超等, 2009）。综合发现，大气沉降中重金属的污染主要是由 4 个方面产生：汽车尾气直接排放以及由尾气引起的二次扬尘；含 Pb 燃料添加剂，与 Zn 和 Cd 的润滑添加剂；车轮和刹车系统的磨损；工矿企业废气排放。

表 4 草海大气沉降中重金属元素含量的相关性分析

Table 4 Correlation Analysis of heavy metals in atmosphere deposition from Caohai Lake

重金属 Heavy metals	Cr	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Hg
Cr	1.000						
Cu	0.187*	1.000					
Zn	-0.112	0.837**	1.000				
As	0.525**	0.319**	-0.033	1.000			
Cd	0.525	0.235*	0.338**	0.112	1.000		
Pb	0.109	0.135	0.162	0.040	0.456**	1.000	

Hg	0.056	-0.047	-0.059	-0.046	-0.135	0.264**	1.000
----	-------	--------	--------	--------	--------	---------	-------

注:\*\*表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关; \*表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关。

\*\*Correlation is significant at the 0.01level(2-tailed);

\*Correlation is significant at the 0.05 level(2-tailed).

样品数量  $n=169$ . 下同.

Sampling numbers  $n=169$ .The same below.

利用主成分分析方法对沉降物中的重金属进行了进一步的源向性讨论 (Mohammad S G et al., 2016; Simeonova V et al., 2003), 此方法在分析讨论污染源及综合因素对重金属的贡献等方面得到广泛应用(Chen T B et al., 2005; Loska K et al., 2003; 李如忠等, 2010; Zhang W G et al., 2009; 张转玲等, 2018d)。对草海湿地湖泊沉降物中重金属含量进行主成分分析, 一般选取的特征值都是大于 1, 本研究有 4 个, 累积方差贡献率达到 86.192%, 说明选取的 4 个主成分能反应草海 7 种重金属 86.192%的信息。经过旋转之后 4 个主成分的特征值亦都是大于 1, 此时 4 个主成分的累积方差贡献率达到 86.192%, 结果见表 5。

表 5 大气沉降重金属主成分分析的总方差解释

Table 5 Total variance of heavy metals in atmosphere deposition explained using principal component analysis

主成分 Component	初始因子 Initial Eigenvalues			提取因子 Extraction Sums of Squared Loading			旋转因子 Rotation Sums of Squared Loading		
	特征值	贡献率	累积贡献率	特征值	贡献率	累积贡献率	特征值	贡献率	累积贡献率
	Total	% of Variance	Cumulative %	Total	% of Variance	Cumulative %	Total	% of Variance	Cumulative %
1	2.248	32.109	32.109	2.248	32.109	32.109	1.848	26.393	26.393
2	1.469	20.985	53.094	1.469	20.985	53.094	1.587	22.665	49.058
3	1.301	18.581	71.675	1.301	18.581	71.675	1.454	20.77	69.828
4	1.016	14.517	86.192	1.016	14.517	86.192	1.145	16.364	86.192
5	0.478	6.827	93.019						
6	0.406	5.796	98.814						
7	0.083	1.186	100						

提取方法: 主成分分析。

Extraction Method: Principal Component Analysis.

表 6 大气沉降重金属主成分分析的因子载荷矩阵

Table 6 Loadings of heavy metals in atmosphere deposition based on principal component analysis

重金属	原始载荷 Component				矩阵旋转后载荷 Rotated Component			
Heavy metals	1	2	3	4	1	2	3	4
Cu	0.856	0.125	0.317	0.319	0.953	0.104	0.172	0.033
Zn	0.784	0.466	0.233	0.254	0.942	0.242	0.063	0.009
Cd	0.606	0.183	0.310	0.588	0.091	0.880	0.018	0.087
Cr	0.377	0.780	0.021	0.018	0.014	0.859	0.066	0.091
As	0.427	0.761	0.157	0.060	0.198	0.055	0.853	0.269
Pb	0.455	0.071	0.769	0.158	0.047	0.047	0.829	0.369
Hg	0.037	0.102	0.659	0.690	0.028	0.003	0.025	0.959

提取方法: 主成分分析。

Extraction Method: Principal Component Analysis.

分析可知, 第一主成分的方差贡献占总方差贡献的 26.393%, 高于其他因子, 是控制草海周边大气沉降重金属来源及分布的最重要因子。同时从表 5 可以得出, 旋转前后载荷的变量相差不是特别大, 表明 F1

因子主要控制 Cu 和 Zn 的分布。第二主成分是 Cd 和 Cr，贡献率为 22.665%。第三主成分是 Pb 和 As，贡献率为 20.77%。第四主成分是 Hg，贡献率为 16.364%。

2.3 大气沉降重金属污染评价

采用地累积指数  $I_{geo}$  法来评价草海大气沉降中 7 种重金属的污染状况，判别在此环境中人类活动造成的重金属污染。如图 3 所示。

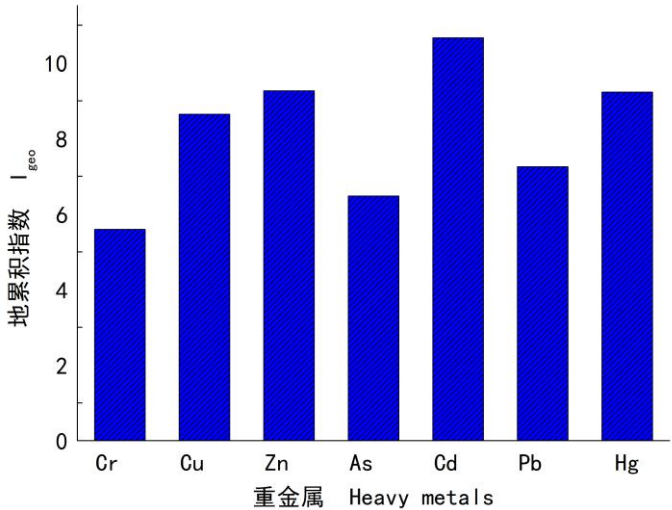


图 3 草海大气沉降元素的地累积指数

Fig.3 Geoaccumulation index of heavy metals in atmosphere deposition from Caohai Lake

各元素  $I_{geo}$  值从大到小为：Cd、Zn、Hg、Cu、Pb、As、Cr，将计算所得各元素  $I_{geo}$  值与  $I_{geo}$  值的污染程度分类表进行对比可以得出，As、Cr、Cu、Hg、Pb、Zn 6 种元素均处于严重污染级别，而 Cd 的指数高达 10.67。根据地累积指数法的分析，我们可以得出存在着一定程度重金属污染。污染主要归趋于人类的工业活动，即使是在远离工业区的环境中，也会由于洋流运动等引起的长距离运输迁移而出现重金属污染，这亦是造成污染的原因之一。又因为威宁县地理位置特殊，城市发展缓慢，产业结构落后，高新技术产业更是少之又少，是一个典型的自取暖燃煤为主的小城市，加之每年长达 6 个月的燃煤和汽车保有量的广泛增加，对于草海湿地的生态系统有着非常严重的影响。对大气沉降的研究发现，受各种因素的综合影响，如经济发展、工业布局、能源结构，更重要的是受地域差异性以及气候条件等。（王明仕等，2014）。

3 结论

草海大气沉降重金属表现出一定的区域差异，以江家湾码头污染最为严重，其次是威宁县新城，重金属污染受多种因素影响，分布规律不明确。利用主成分分析和相关性分析表明，主要污染物为 Zn 和 Cu，且具有同源性，与已经关闭的土法炼锌有一定关系，还与燃煤以及产业结构有关系；对草海大气沉降重金属的污染特征以及来源解析，为草海大气重金属污染提供了理论依据。因为草海特殊的地理位置，对于草海重金属污染治理是一个长期的拉锯战，建议进一步优化能源消耗结构，生产生活方式，提高清洁能源的使用，适当的控制煤耗量，提高人民防污意识，加强政策管制。在评价过程中，由于检测方法以及评价标准没有相对的标准，故对于不同研究结果的分析对比是没有优势可言的；还因检测设备和方法的差异性，导致检测结果存在较大的区别，不利用对整个研究结果的综合整理和评价。

参考文献



- AN L, CAO T, YU YH, 2006. Monitoring of heavy metal pollution in bryophytes and environment[J]. *Chin J Ecol*, 25(2): 201-206.[安丽, 曹同, 俞鹰浩, 2006. 苔藓植物与环境重金属污染监测[J]. *生态学杂志*, 25(2): 201-206.]
- BARANDOVSKI L, CEKOVA M, FRONTASYEVA MV, et al., 2007. Atmospheric deposition of trace element pollutants in Macedonia studied by the moss biomonitoring technique[J]. *Environ Monit Assess*, 138: 107-118.
- BASTAMI K D, BAGHERI H, KHEIRABADI V, et al., 2014. Distribution and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments along southeast coast of the Caspian Sea[J]. *Mar Pollut Bull*, 81(1): 262-267.
- CAO T, AN L, WANG M, et al., 2008. Spatial and temporal changes of heavy metal concentrations in mosses and its indication to the environments in the past 40 years in the city of Shanghai, China[J]. *Atmos Environ*, 42(21): 5390-5402.
- CHEN TB, ZHENG YM, LEI M, et al., 2005. Assessment of heavy metal pollution in surface soils of urban parks in Beijing, China[J]. *Chemosphere*, 60(4): 542-551.
- CHENG K, YANG XP, ZHAO FJ, 2015. Effects of atmospheric and dust deposition on content of heavy metals in vegetables in suburbs of Tianjin[J]. *J Agro-Environ Sci*, 34(10): 1837-1845. [程珂, 杨新萍, 赵方杰, 2015. 大气沉降及土壤扬尘对天津城郊蔬菜重金属含量的影响[J]. *农业环境科学学报*, 34(10): 1837-1845.]
- CESA M, BIZZOTTO A, FERRARO C, et al., 2006. Assessment of intermittent trace element pollution by moss bags[J]. *Environ Pollut*, 144(3): 886-892.
- CONG Y, CHEN YL, YANG ZF, et al., 2008. Atmospheric dry and wet deposition fluxes of elements in the plain area of Beijing[J]. *Geol Bull Chin*, 27(2): 257-264.[丛源, 陈岳龙, 杨忠芳, 等, 2008. 北京平原区元素的大气干湿沉降通量[J]. *地质通报*, 27(2): 257-264.]
- DAI QY, HE QF, LIU DH, et al., 2018. Progress in research on heavy metals in atmospheric deposition: pollution characteristics and ecological risk assessment[J]. *Environ Sci Technol*, 41(3): 56-64. [戴青云, 贺前锋, 刘代欢, 等, 2018. 大气沉降重金属污染特征及生态风险研究进展[J]. *环境科学与技术*, 41(3): 56-64.]
- DENG CZ, SUN GY, YANG W, et al., 2012. Analysis of the deposition flux and source of heavy metal elements in atmospheric dust fall in Ganan County, Heilongjiang Province[J]. *Earth Environ*, 40(3): 342-348.
- DIETZ R, Outridge PM, Hobson KA, 2009. Anthropogenic contributions to mercury levels in present-day arctic animals—A review[J]. *Sci Total Envir*, 407(24):6120-6131
- DRAVOIC S, MIHAJLOVIC N, 2008. Analysis of mosses and topsoils for detecting sources of heavy metal pollution: multivariate and enrichment factor analysis[J]. *Environ Monit Assess*, 157: 383-390.
- FERNANDEZ J, CARBALLEIRA A, 2001. A comparison of indigenous mosses and topsoils for use in monitoring atmospheric heavy metal deposition in Galicia (northwest Spain)[J]. *Environ Pollut*, 114(3): 431-441.
- GE YS, CAO W, ZENG CX, et al., 2013. Monitoring of heavy metal pollution in atmospheric deposition in Chengdu by ground moss[J]. *Ecol Environ*, 22(5): 844-850.[葛彦双, 曹奕璘, 曾春菡, 等, 2013. 地面苔藓对成都大气沉降重金属污染的监测[J]. *生态环境学报*, 22(5): 844-850.]
- GENG F, LI P, XUE LY, et al., 2016,. Distribution and Sources of Heavy Metals in Atmospheric Dustfall in Lanzhou City[J]. *Journal of Lanzhou University(Natural Science)*, 52(3): 357-364.[臧飞, 李萍, 薛栗尹, 等, 2016. 兰州市大气降尘重金属的分布特征及来源研究[J]. *兰州大学学报(自然科学版)*, 52(3): 357-364.]
- HU GR, YAN HW, YU RL, et al., 2011. Analysis of heavy metals in atmospheric dustfall and ecological risk assessment[J]. *Trans Nonferrous Metal Soc Ch*, 63(2): 286-291.[胡恭任, 戚红璐, 于瑞莲, 等, 2011. 大气降尘中重金属形态分析及生态风险评价[J]. *有色金属*, 63(2): 286-291.]
- HUANG SS, TU J, LIU HY, et al., 2009. Multivariate analysis of trace element concentrations in atmospheric deposition in the Yangtze River Delta, East China[J]. *Atmos Environ*, 43(36): 5781-5790.
- JIA ZB, ZHOU H, ZHAO ZJ, et al., 2000. Evaluation of Heavy Metal Pollution in Sediments of Taizi River by Applied Land Accumulation Index Method[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 36(4):

- 525-530.[贾振邦, 周华, 赵智杰, 等, 2000. 应用地积累指数法评价太子河沉积物中重金属污染[J]. 北京大学学报(自然科学版), 36(4): 525-530.]
- KE XS, ZHANG K, SHENG LF, 2014. Research progress on heavy metal pollution in 10 atmospheric deposition[C]//The Proceedings of Chinese Academy of Environmental Sciences Annual Meeting. Chengdu: Chinese society of Environmental Science.[柯馨妹, 张凯, 盛立芳, 2014. 大气沉降中重金属元素污染研究进展[C]//2014 中国环境科学学会学术年会论文集. 成都: 中国环境科学学会.]
- KUBILAY N, YEMENICIOGLU S, SAYDAM A C, 1995. Airborne material collections and their chemical composition over the Black Sea[J]. Mar Pollut Bull, 30(7): 475-483.
- LEE C S L, Li X, ZHANG G, et al., 2005. Biomonitoring of trace metals in the atmosphere using moss (*Hypnum plumaeforme*) in the Nanling Mountains and the Pearl River Delta, Southern China[J]. Atmos Environ, 39(3):397-407.
- LI RZ, HONG QQ, LUO YY, 2010. Analysis of pollution characteristics and sources of sediments in the fifteen rivers of Chaohu Lake[J], Envir Sci R, 23(2): 144-151.[李如忠, 洪齐齐, 罗月颖, 2010. 巢湖十五里河沉积物污染特征及来源分析[J], 环境科学研究, 23(2): 144-151.]
- LI NY, TIAN K, XIAO DR, et al., 2007. Study on the relationship between functional division and ecological environment changes in Caohai Nature Reserve[J]. J Soil Water Conser, 14(3): 67-69.[李宁云, 田昆, 肖德荣, 等, 2007. 草海保护区功能分区与生态环境变化的关系研究[J]. 水土保持研究, 14(3): 67-69.]
- LIU F, WANG SX, WU QR, et al., 2013. Mercury pollution assessment and source analysis of soils and vegetables around large zinc smelting plants[J]. Stud Environ Sci, 43(2): 712-717.[刘芳, 王书肖, 吴清茹, 等, 2013. 大型炼锌厂周边土壤及蔬菜的汞污染评价及来源分析[J]. 环境科学, 43(2): 712-717.]
- LI SQ, YANG JL, RUAN XL, et al., 2014. Atmospheric deposition of heavy metals and their impacts on soil environment in typical urban areas of Nanjing[J]. J Environ Sci China, 2014, 34(1): 22-29. [李山泉, 杨金玲, 阮心玲, 等. 南京市大气沉降中重金属特征及对土壤环境的影响[J]. 中国环境科学, 2014, 34(1): 22-29.]
- LOSKA K, WIECHULA D, 2003. Application of principal component analysis for the estimation of source of heavy metal contamination in surface sediments from the Rybnik Reservoir[J]. Chemosphere, 51(8): 723-733.
- LUO XS, YU S, LI XD, 2011. Distribution, availability, and sources of trace metals in different particle size fractions of urban soils in Hong Kong: Implications for assessing the risk to human health[J]. Environ Pollut, 159: 1317-1326.
- MEI FM, XU CY, ZHOU L, 2011. Chemical morphological characteristics and bioavailability of Cu, Pb, Zn, Ni and Cd in atmospheric dustfall in Xi'an Park[J]. Environ Chem, 30(7): 1284-1290.[梅凡民, 徐朝友, 周亮, 2011. 西安市公园大气降尘中 Cu、Pb、Zn、Ni、Cd 的化学形态特征及其生物有效性[J]. 环境化学, 30(7): 1284-1290.]
- MENDIL D, ÇELİK F, TUZEN M., et al., 2009. Assessment of trace metal levels in some moss and lichen samples collected from near the motorway in Turkey[J]. J Hazard Mater, 166(2-3): 1344-1350.
- MOHAMMAD S G, AMBA S, 2016. Identification and apportionment of pollution sources to groundwater quality[J]. Environ Process, 3(2): 451-46.
- NOROUZI S, KHADEMI H, CANO A F, et al., 2016. Biomagnetic monitoring of heavy metals contamination in deposited atmospheric dust, a case study from Isfahan, Iran[J]. J Environ Manage, 173: 55-64.
- ÖTVOS E, PAZMANDI T, TUBA Z, 2003. First national survey of atmospheric heavy metal deposition in Hungary by the analysis of mosses[J]. Sci Total Envir, 309: 151-160.
- PEKEY H, KARAKA D, BAKOGLU M, 1995. Airborne material collections and their chemical composition over the Black Sea[J]. Mar Pollut Bull, 30(7): 475-483.
- RIVERA M., ZECHMEISTER H, MEDINA-Ramón M, et al., 2011. Monitoring of heavy metal concentrations in home outdoor air using moss bags[J]. Environ Poll, 159(4): 954-962.

- SIMEONOVA V, STRATISB J.A, SAMARAC C, et al., 2003. Assessment of the surface water quality in Northern Greece[J]. *Water Res*, 37(17): 4119-4124.
- SUN C, CHEN ZL, BI CJ, et al., 2009. Environmental quality assessment of heavy metals in farmland soils in Chongming Island, Shanghai[J]. *Acta Geogr Sin*, 64(5): 619-628.[孙超, 陈振楼, 毕春娟, 等, 2009. 上海市崇明岛农田土壤重金属的环境质量评价[J]. *地理学报*, 64(5): 619-628.]
- TANG J, LI N, LI HY, et al., 2012. Flux and source of heavy metal elements in atmospheric dry and wet deposition in Daqing City[J]. *Journal of Jilin University*, 42( 2) : 507-513.[汤洁,李娜,李海毅,等,2012.大庆市大气干湿沉降重金属元素通量及来源. *吉林大学学报*, 42( 2) : 507-513.]
- TANG QF, YANG ZF, ZHANG BR, et al., 2007. Study on the flux and source of atmospheric dry and wet deposition of As and other elements in Chengdu Economic Zone[J]. *Geosci Front*, (China University of Geosciences, Beijing ; Peking University), 14(3): 213-222.[汤奇峰, 杨忠芳, 张本仁, 等, 2007. 成都经济区 As 等元素大气干湿沉降通量及来源研究[J]. *地学前缘(中国地质大学(北京);北京大学)*, 14(3): 213-222.]
- TAYLOR D R, TOMPKINS M A, KIRTON S E, et al., 1982. Analysis of fly ash produced from combustion of refuse-derived fuel and coal mixtures[J]. *Environ Sci Technol*, 16(3): 148-154.
- HE B, LIANG L, JIAN G, 2002. Distributions of arsenic and selenium in selected Chinese coal mines[J]. *Sci The Total Envir*, 296: 19-26.
- TEMMERMAN L D, RUTTENS A, WEAGENEERS N, 2012. Impact of atmospheric deposition of As, Cd and Pb on their concentration in carrot and celeriac[J]. *Environ Pollut*, 166(11): 187-195.
- UYAR G, AVCIL E, ÖREN M, et al., 2009. Determination of Heavy Metal Pollution in Zonguldak (Turkey) by Moss Analysis (*Hypnum cupressiforme*) [J]. *Environ Eng Sci*, 26(1): 183-194.
- WANG MS, LI W, WANG MY, et al., 2014. Study on regional distribution characteristics of atmospheric dustfall in China[J]. *Ecol Environ*, 23(12): 1933-1937.[王明仕, 李晗, 王明娅, 等, 2014. 中国大气降尘地域性分布特征研究[J]. *生态环境学报*, 23(12): 1933-1937.]
- WONG CS, LI XD, ZHANG G, et al., 2003. Atmospheric deposition of heavy metals in the Pearl River Delta, China[J]. *Atmos Environment*, 37(6): 767-776.
- YU H, LU AH, QIAN W, 2015. Heavy Metal Content and Spatial Distribution Characteristics of Atmospheric Dustfall in Urumqi [C]. *Proceedings of the Annual Conference of the Chinese Society of Environmental Sciences: Volume II*. [于洪, 吕爱华, 钱翌, 2015. 乌鲁木齐市大气降尘重金属含量及空间分布特征[C]. *中国环境科学学会学术年会论文集: 第二卷*.]
- YU RL, HU GR, YUAN X, et al., 2009. Progress in Analytical Research on Heavy Metal Pollution Sources in Atmospheric Dustfall[J]. *Earth Environ*, 37(1): 73-79.[于瑞莲, 胡恭任, 袁星, 等, 2009. 大气降尘中重金属污染源解析研究进展[J]. *地球与环境*, 37(1): 73-79.]
- ZHANG WG, FENG H, CHANG JN, et al., 2009. Heavy metal contamination in surface sediments of Yangtze River intertidal zone: an assessment from different indexes[J]. *Environ Pollut*, 157(5): 1533-1543.
- ZHAN WJ, ZHANG Y, MA WC, et al., 2012. Characteristics of heavy metal pollution and sedimentation flux in the Changjiang Estuary[J]. *J Environ Sci China*, 32(5): 900-905.[战雯静, 张艳, 马蔚纯, 等, 2012. 长江口大气重金属污染特征及沉降通量[J]. *中国环境科学*, 32(5): 900-905.]
- ZHANG YZ, et al., 2001. Review of research on ecological restoration of natural wetlands[J]. *J Ecol*, 21(2): 309-314.[张永泽, 等, 2001. 自然湿地生态恢复研究综述[J]. *生态学报*, 21(2): 309-314.]
- ZHANG ZL, TAN H, HE JL, et al., 2018. Distribution characteristics and source identification of heavy metals in surface sediments of Caohai Lake in Guizhou [J]. *Ecol Environ*, 27(12): 2314-2320.[张转玲, 谭红, 何锦林, 等, 2018. 贵州草海表层沉积物重金属污染特征及来源分析[J]. *生态环境学报*, 27(12): 2314-2320. ]